Über die

Isomerie der Hydrazidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

AKAD. UNIVERSITÄTS BIBL.

vorgelegt von

Richard Ruppenthal
aus Ludwigshafen a/Rh

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1910.

Erlangen 1910.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

226

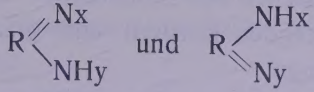
Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. M. Busch.
Dekan: Herr Prof. Dr. August Luchs.

Meinen lieben Eltern.

Theoretischer Teil.

Bei seinen Untersuchungen über Tautomerie[1]) gelang es v. Pechmann bei einer Anzahl von Verbindungen, die sich durch die allgemeinen Typen



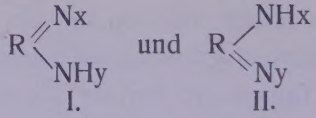
veranschaulichen lassen, die von ihm als „virtuelle" bezeichnete Tautomerieerscheinung nachzuweisen, d. h. diejenige Art von Tautomerie, bei der die tautomeren Verbindungsformen derselben Körperklasse angehören und daher identisch funktionieren. Die betreffenden Untersuchungen erstrecken sich auf die Gruppen der Diazoamidoverbindungen, der Formazylderivate und der Amidine. Sie stellen Verbindungspaare dar, die den obigen allgemeinen Typen genügen, in physikalischer und chemischer Beziehung identisch sind und sich durch Substitution des labilen Wasserstoffatoms, sei es durch Alkylirung oder Acylirung, in zwei verschiedenen Derivate überführen lassen. Charakteristisch für die erwähnten Fälle der virtuellen Tautomerie war es nun, dass in denselben x und y immer chemisch ähnlich funktionierende Radikale darstellen, und die durch v. Pechmann weiterhin angestellten Untersuchungen[2]) führten zu dem Resultat, dass keine Tautomerie stattfindet, wenn x und y

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **28**. 869.

2) Ber. **28**, III. 2362.

ungleich funktionierende Radikale repräsentieren. Unter diesen Bedingungen konnte nämlich von einem tautomeren Gemenge zweier identischen Verbindungsformen in sofern nicht mehr die Rede sein, da man durch Alkylirung immer nur zu einem bestimmten Substitutionsprodukt gelangt.

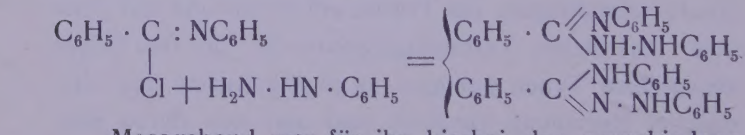
An Stelle der „virtuellen" ist hier die funktionelle Tautomerie getreten. Bei den diesbezüglichen Versuchen über Amidine gelangte v. Pechmann durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Phenylhydrazin direkt zu zwei in physikalischer und chemischer Beziehung ungleich funktionierenden Körpern und glaubte in ihnen die beiden Formen



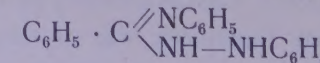
I. II.

isoliert zu haben.

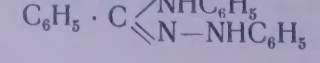
Er nahm an, dass die Reaktion folgendermassen zu 2 verschiedenen Verbindungen führe:



Massgebend war für ihn hierbei das verschiedene Verhalten der beiden Basen gegenüber Quecksilberoxyd. Während nämlich der der Formel I entsprechende Körper



vom Schmelzpunkt 174° — v. Pechmann als Benzenylanilamidphenylimidin bezeichnet — sich leicht durch Quecksilberoxyd zu dem entsprechenden Azokörper oxydieren lässt, zeigt der der Formel II



entsprechende Körper mit Schmelzpunkt 119° — von v. Pechmann Benzenylphenylamidanilimidin benannt, — gegen dieses Reagens unbedingte Beständigkeit. Dieser Auffassung, die die beiden Basen als desmotropal Formen erscheinen lässt, wiedersprechen nun folgende Tatsachen.

Abgesehen davon, dass hier bis heute der erste und einzige Fall von Desmotropie bei Amidinen zu verzeichnen wäre, stellen die beiden Körper vollständig stabile Gebilde dar, die bisher nicht in einander umgelagert werden konnten. Auffallend war es fernerhin, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Chlorbenzylidenphenylhydrazin

$$C_6H_5\left\langle\begin{array}{l}Cl\\ N-NH_6H_5\end{array}\right.$$

die beiden isomeren Basen nicht dargestellt werden konnten. Man gelangte nach diesem Verfahren vielmehr immer nur zu einer Base und zwar zu

$$G_6H_5C\left\langle\begin{array}{l}NC_6H_5\\ NH-NHC_6H_5,\end{array}\right.$$

obwohl man nach der Gleichung

$$C_6H_5C\left\langle\begin{array}{l}Cl\\ N-NHC_6H_5\end{array}\right. + \overset{H}{H}NC_6H_5 = C_6H_5C\left\langle\begin{array}{l}NHC_6H_5\\ N-NHC_6H_5\end{array}\right. + HCl$$

in erster Linie die Base

$$C_6H_5C\left\langle\begin{array}{l}NHC_6H_5\\ N\cdot NHC_6H_5\end{array}\right.$$

erwarten sollte. Es musste sich also hier die bei den beiden Basen bisher nicht realisierbare Umwandlung glatt vollzogen haben. Im Übrigen erscheint das v. Pechmann'sche Benzenylphenylamidanilimidin in seinem chemischen Verhalten nicht genügend charakterisiert, so dass v. Pechmann selbst glaubte, eine endgültige Formulierung der beiden Amidine noch unentschieden lassen zu müssen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Busch habe ich mich nun mit dem Studium dieser beiden Isomeren, die für unsere Kenntnis der Tautomerie- und Desmotropieerscheinungen von besonderem Wert sind, nochmals eingehend beschäftigt. Zunächst ist zu erwähnen, dass bei der Darstellung der beiden Amidine, die zunächst genau nach der v. Pechmann gegebenen Vorschrift durchgeführt wurde, sich die Ausbeute weitaus zu Gunsten der Base vom Schmelzpunkt 174° verschoben hatte, während nach v. Pechmann die beiden Basen in annähernd gleichen Mengen entstehen sollten. Die gleichen Resultate ergaben sich bei den von uns modifizierten Darstellungsmethoden, die späterhin besprochen werden sollen. Auffallend war fernerhin die verschiedene Basizität der beiden Amidine, die vor Allem in ihrem Verhalten gegenüber Essigsäure prägnant zu Tage tritt. Während die Base vom Schmelzpunkt 174° kein essigsaures Salz liefert, ist dies bei der Base vom Schmelzpunkt 119° leicht zu erhalten, eine Tatsache, die wie noch erwähnt werden wird, zu einer Trennung der beiden Amidine verwendet wurde, die jedoch in den von Pechmann angenommenen Formeln durchaus keine Erklärung findet. Da nun die Formel der Base vom Schmelzpunkt 174°

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} \diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

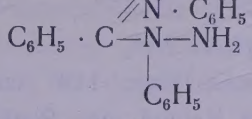
nach ihrem Verhalten gegen Quecksilberoxyd mit grosser Wahrscheinlichkeit als richtig anzunehmen war, so richteten wir zunächst unser Augenmerk auf die Untersuchung des Körpers vom Schmelzpunkt 119° (nach Pechmann)

$$C_6H_5C\begin{matrix} \diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown N—NHC_6H_5 \end{matrix}$$

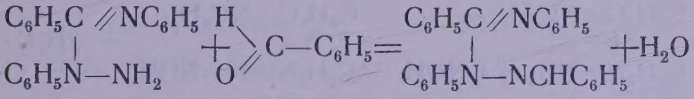
um hierbei zu einer Aufklärung der fraglichen Verhältnisse zu gelangen.

Einen wichtigen Anhaltspunkt gab uns hier zunächst das Verhalten der Base gegenüber Aldehyden. Lässt man nämlich Aldehyde, es kamen in vorliegendem Falle Benzaldehyd und m-Nitrobenzaldehyd zur Anwendung, auf die Base einwirken, so vollzieht sich die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt.

Die so entstandenen Kondensationsprodukte spalten, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wieder Aldehyd ab und charakterisieren sich hierdurch als Hydrazone. Eine derartige Reaktion ist nun aber bei einem Körper von der Konstitution des Pechmann'schen Benzenylphenylamidanilimidin schlechterdings unerklärlich, sie zwingt uns vielmehr zur Annahme einer primären Aminogruppe, wodurch der Base die Formel



zu erteilen und der Verlauf der Reaktion in folgender Weise darzustellen ist.



Merkwürdigerweise konnte bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel die Kondensation nicht bewirkt werden. Es trat wohl eine deutliche Trübung ein, die H_2O Austritt erkennen liess, nach längerem Stehen schied sich jedoch Benzanilid ab, das aus Benzol wie bei dieser Gelegenheit konstatiert wurde, in langen weissen Nadeln krystallisiert. Ein aus der Mutterlauge isoliertes, halb krystallisiertes, halb öliges Produkt spaltete mit H_2SO_4 Aldehyd ab, es konnte jedoch aus ihm das als 2. Reak-

tionsprodukt zu erwartende Benzylidenphenylhydrazon nicht isoliert werden.

Einen weiteren zwingenden Beweis für die Richtigkeit der neuen Anschauung liefert das Verhalten der Base gegen HNO_2. Während nämlich bei der Einwirkung dieses Reagenses auf einen Körper

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\diagup NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N—NH \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

eine Nitrosoverbindung der Form

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\diagup NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N—N(NO) \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

entstehen müsste, verhält sich die Base vielmehr analog den sekundären asymmetrisch disubstituierten aromatischen Hydrazinen. Die Reaktion, die unter Gasentwicklung verläuft, führt zu einem Körper $C_{19}H_{16}N_2$ und kann deshalb nur in der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5C \diagup\!\!\diagup NC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5N—NH_2 \end{matrix}$$

für die Pechmannsche Base 119° eine Erklärung finden, und ist für den Verlauf der Reaktion folgende Gleichung aufzustellen.

$$\begin{matrix} C_6H_5C \diagup\!\!\diagup NC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5N—NH_2 \end{matrix} + ONOH \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5C \diagup\!\!\diagup NC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5N—N=NOH \end{matrix} + 2H_2O$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_6H_5C \diagup\!\!\diagup NC_6H_5 \\ H \quad | \\ C_6H_5N—N=NOH \\ \quad\quad O \\ \quad\quad | \\ \quad\quad H_2 \end{matrix}$$

Tatsächlich erwies sich das Reaktionsprodukt identisch mir Diphenylbenzenylamidin.

Diese Tatsache steht nun im besten Einklang mit den von M. Busch[1]) gelegentlich seiner Studien über

1) Ber. **42**, 4596.

die Funktionen der beiden Stickstoffatome in primären Hydrazinen gemachten Erfahrungen. Genannter Forscher hatte bereits früher zusammen mit Holzmann[1]) nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Senfölen auf primäre Arylhydrazine entgegen den früheren Anschauungen das α-Stickstoffatom des Hydrazins die Angriffsstelle bildet. Dasselbe Verhalten zeigen die Alphylhydrazine, wie ebenfalls M. Busch zusammen mit Opfermann und Walter[2]) gezeigt hat, wobei zu bemerken ist, dass in ersterem Falle oft leicht eine Umwandlung der α-Verbindung in die β-Verbindung stattfindet, während man in letzterem Falle zu beständigen α-Verbindungen gelangt.

Ein analoger Fall liegt ohne Zweifel bei der in Frage stehenden Reaktion vor. Während nämlich bei der Bildung der einen Base die Reaktion an der Amidogruppe des Phenylhydrazins stattfindet, ist es bei der Bildung der isomeren Verbindung die Imidogruppe, die in Reaktion tritt, was durch die beiden Gleichungen zum Ausdruck kommt:

I. $C_6H_5 \cdot C(Cl) /\!/ N \cdot C_6H_5 + NH_2 - NH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot C(NH - NH \cdot C_6H_5) /\!/ N \cdot C_6H_5 + HCl$

II. $C_6H_5 \cdot C(Cl) /\!/ N \cdot C_6H_5 + HN(C_6H_5) - NH_2 = C_6H_5 \cdot C(N(C_6H_5) - NH_2) /\!/ N \cdot C_6H_5 + HCl$

Wir haben es also mit einem α- und einem β-Derivat des Phenylhydrazins zu tun, die man jetzt mit nachstehenden Namen bezeichnen kann:

I. β-Diphenyl-Benzenylhydrazidin
II. α-Diphenyl-Benzenylhydrazidin.

1) Ber. **34**, 320 (1901).
2) Ber. **41**, 3285 (1908).

Von dieser Tatsache, dass wir es hier mit einer teils am α-, teils am β-Stickstoffatom sich vollziehenden Reaktion zu tun haben, ausgehend, wurden bei der Darstellung der beiden Basen Salze des Phenylhydrazins verwendet, da man hier erwarten konnte, dass, nachdem das β-Stickstoffatom in den 5-wertigen Zustand übergegangen war, die Reaktion hauptsächlich an der α-Stelle erfolgen werde.

Während jedoch bei der Anwendung vom essigsaurem Phenylhydrazin keine nennenswerte Änderung in dem Verlauf des Prozesses beobachtet wurde, scheint bei Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin überhaupt keine Redaktion einzutreten, wodurch die früheren Erfahrungen, dass Mineralsäuren in diesem Falle zeitlich und quantitativ die Reaktion behindern, bestätigt werden.

Eine weitere Modifikation zur Darstellung der beiden Amidine, die sich praktisch als die günstigste erwies, besteht darin, dass ich in Alkohol arbeitete. Wie bereits oben angedeutet, wurde hierbei die verschiedene Basizität der beiden Basen, die in ihrem Verhalten gegen Essigsäure zu Tage tritt, zur Trennung der beiden Amidine verwendet. Hierbei entsteht ein Nebenprodukt, das nach dem Ergebnis der Analyse, dem Schmelzpunkt 144° und dem Schmelzpunkt des salzsauren Salzes — 200° als Diphenylbenzenylamidin erkannt wurde und sich in folgender Weise gebildet hatte:

1) Abspaltung von Anilin aus Benzanilidimidchlorid

2) Einwirkung von Anilin auf ein weiteres Molekyl des Chlorids nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot C(Cl) = N \cdot C_6H_5 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) = N \cdot C_6H_5 + HCl..$$

Bemerkenswert war das Verhalten des α-Diphenyl-Benzenylhydrazidin gegen Phosgen. Wie durch M. Busch[1]) und späterhin durch Acrees[2]) gezeigt worden ist, zeigen sekundäre Hydrazine der Formel $R_2N—NH_2$ charakteristisches Verhalten gegen Phosgen. Sie liefern nämlich zunächst Chlorhydrate der Carbonyldiazylhydrazine, die durch Erhitzen in die Isocyanate übergeführt werden können. Es war nun möglich, dass sich auch die vorliegende Base, die ja der oben angedeuteten allgemeinen Formel entspricht, bei der Einwirkung von Phosgen in gleicher Weise verhalten werde. Die hierüber angestellten Versuche haben gezeigt, dass zwar eine Reaktion eintritt, bei der aus einem Molekyl der Base und Phosgen je 2 Mol. HCl sich abspaltet, hierbei jedoch ein Körper entsteht, der keineswegs mit dem nach den bisherigen Erfahrungen zu erwartenden Körper analog sein konnte. Wir gelangten nämlich sofort zu einem völlig Cl-freien Körper, der die Eigenschaften eines Isocyanates nicht erkennen liess. Besass der Körper schon nicht den charakteristischen, durchdringenden Geruch eines Isocyanates, so fehlte ihm vor allen Dingen auch die für Isocyanate typische Reaktionsfähigkeit gegen Hydrazine und Anilin. In gleicher Weise erhielt sich auch das salzsaure Salz, das leicht durch Einwirkung von HCl erhalten wurde, diesen Reagentien gegenüber.

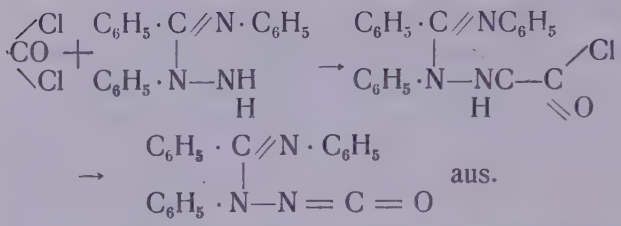
Während die Base nämlich, mit Phenylhydrazin behandelt, unverhindert blieb, resultierte bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das salzsaure Salz des Körpers dieser in ursprünglicher Form, wobei sich andererseits salzsaures Phenylhydrazin bildete. Ebenso verlief der Versuch mit Anilin.

---

1) Busch Toey. Be. 36. 1367.

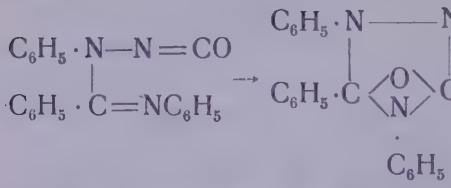
2) Ber. 36, III, 3154.

Diese Tatsachen schliessen eine Reaktion im Sinne Acrees



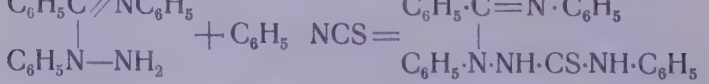
aus.

Es bleibt deshalb nur die Annahme übrig, dass das vielleicht intermedinär gebildete Isocyanat seine Reaktionsfähigkeit bereits intermolekular zum Austrag gebracht hat, indem eine Ringbildung in folgender Weise eintrat:

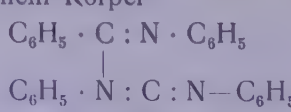


1·45-Triphenylendoxydtriazol.

Die Einwirkung von Phenylsenföl auf die Base führte zu einem S-haltigen Körper, der ohne Zweifel als Thioharnstoff zu betrachten ist.



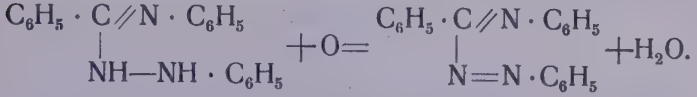
Wir versuchten nun durch Entschwefeln mit Quecksilberoxyd zu einem Körper



zu gelangen, der sich dann möglicherweise zu einer der obigen Ringbildung analogen Form hätte umlagern können. Es wurde jedoch kein positives Resultat erzielt.

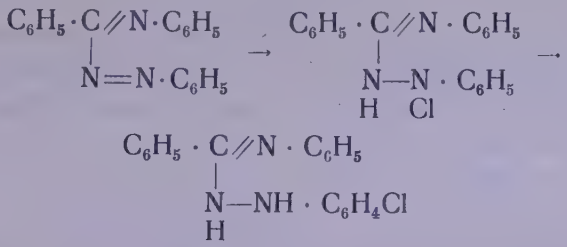
Die Konstitution des β-Diphenylbenzenylhydrazidin ist, wie bereits erwähnt, durch das Verhalten gegen

Quecksilberoxyd gegeben und entspricht ohne Zweifel der v. Pechmann angegebenen Form. Ich isolierte das durch Oxydation der Base entstehende Produkt und konnte dieses durch Analyse tatsächlich als Benzolazophenylamilinomethan nachweisen.



Als Alphylarylazoverbindung zeigt dieser Körper verhältnismässig geringe Beständigkeit und zeigt nur geringe Färbekraft. Er unterliegt an der Luft nach längerer Zeit der Zersetzung.

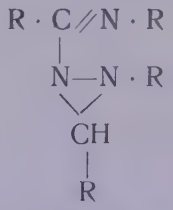
Ein eigentümliches Verhalten gewisser Azokörper gegen Salzsäure, das von Bamberger[1]) sowie von M. Busch und H. Brandt[2]) festgestellt wurde und darauf beruht, dass nach vorangegangener Addition der Salzsäure eine Wanderung des Halogens aus der Seitenkette in den Kern stattfindet, was für unseren Körper folgende Reaktion ergeben müsste,



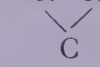
konnte im vorliegendem Falle nicht festgestellt werden; da es mir nämlich nicht gelang, ein krystallinisches Produkt zu erhalten, verzichtete ich auf weitere Untersuchungen. Von besonderem Interesse war das Verhalten des β-Diphenylbenzenylhydrazidin Aldehyden

1) Ber. 35. 9.
2) Ber. 49. 6.

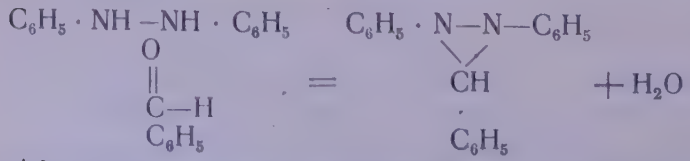
gegenüber, da ja hier ein Verlauf der Reaktion in zweierlei Richtungen erwartet werden konnte. Entweder die Kondensation, verlief glatt, d. h. ohne vorhergegangene Umlagerung des Moleküls, was zu einer Verbindung von der Formel



führen musste, oder es trat vor der Reaktion eine molekulare Umlagerung der Base ein. Es hat sich nun ganz allgemein gezeigt, dass Körper, die die Gruppe



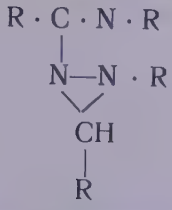
enthalten, sehr selten gebildet werden und in Fällen, in denen man früher derartige Körper isoliert zu haben glaubte, erwies sich diese Annahme nachträglich als irrtümlich. Es sei hier auf die Arbeit von Rasson[1]) hingewiesen, in der die Einwirkung von Benzaldehyd auf Hydrazobenzol einer Untersuchung unterzogen ist und deren Resultat ist, dass auch in diesem Falle die Reaktion nicht, wie früher angenommen wurde, nach dem Schema



sich vollzieht, sondern Benzaldehyd mit Hydrazobenzol nur eine lockere Additionsverbindung eingeht. War also nach diesen Erfahrungen auch in vorliegendem

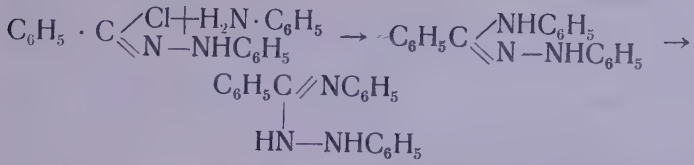
1) Journ. f. prakt. Chem. **64**, 129.

Falle eine Reaktion in der angedeuteten Weise nicht zu erwarten, so schliessen sie die mit dem Körper angestellten Reaktionen völlig aus. Der Körper zeigte nämlich eine ziemliche Beständigkeit gegen verdünnte Mineralsäuren. Bei einem Körper von der Konstitution

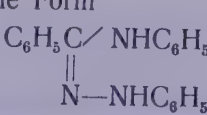


wäre aber nach den Erfahrungen Rasseros, der derartige Abkömmlinge des Hydrazimethylens aus gewissen aliphatischen Aldehyden erhalten hat, eine ausserordentliche Empfindlichkeit gegen Säure zu erwarten.

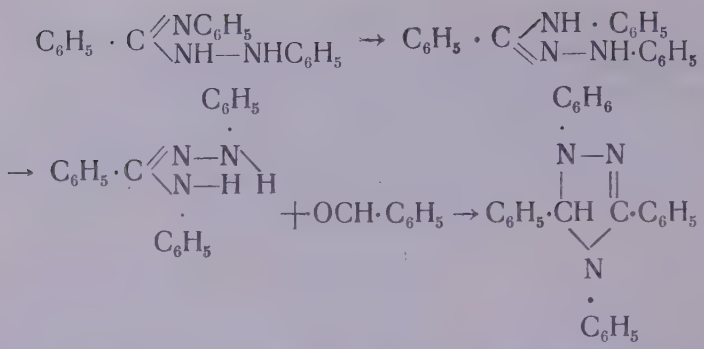
Ein anderer Reaktionsverlauf ist nun, wie bereits oben erwähnt, nur dadurch möglich, dass zunächst eine intermolekulare Umlagerung stattfindet. Eine derartige Umlagerung — hier im entgegengesetzten Sinne — musste bereits bei der Darstellung des β-Diphenylbenzenylhydrazidin aus Anilin und Chlorbenzylidenphenylhydrazin vor sich gehen:



Wir müssen nun annehmen, dass bei der Einwirkung von Aldehyde die Form

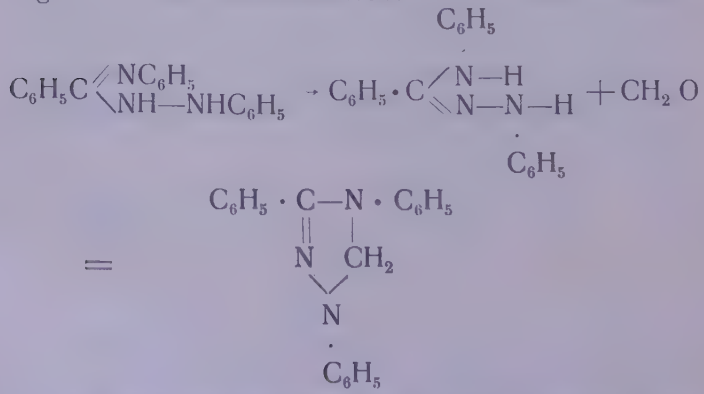


die v. Pechmann irrtümlicherweise isoliert zu haben glaubte, in Reaktion tritt:

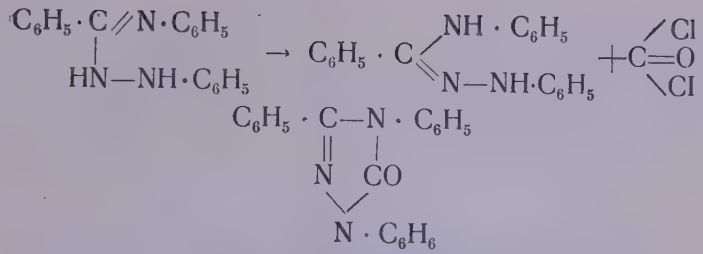


Hierbei ist zu bemerken, dass die Reaktion im Gegensatz zu der Einwirkung von Aldehyden auf die α-Verbindung nur bei längerem Erhitzen des Reaktionsgemisches eintritt.

Der Versuch wurde auch mit Formaldehyd ausgeführt, wobei sich ein Körper mit prachtvollen Flureszenzerscheinungen ergab, ähnlich verhält sich Acetaldehyd. Die Reaktionsgleichung für diese Kondensation ist in folgender Weise zu formulieren:



In ganz analoger Weise ist nun die Einwirkung von Phosgen auf β-Diphenylbenzenylhydrazin zu deuten. Auch hier ist eine molekulare Umlagerung in die tautomere Form anzunehmen und der Verlauf der Reaktion in nachstehender Weise zu formulieren:

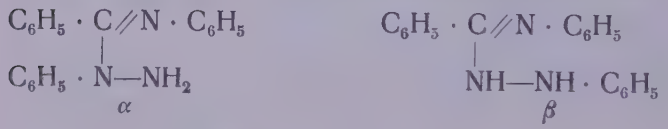


Meine weiteren Untersuchungen gingen nun dahin, festzustellen, ob bei der Einwirkung von Benzylhydrazin auf Benzanilidimidchlorid analoge Verhältnisse zutage treten. Es konnte jedoch weder das eine noch das andere der zu erwartenden Hydrazine in reinem Zustand isoliert werden. Zwar erhielt ich, wobei nach analogen Darstellungsmethoden wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin mit Benzanilidimidchlorid gearbeitet wurde, ein öliges Produkt, in dem die dem α-Diphenylbenzenylhydrazidin entsprechende Base enthalten ist.

Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf dieses ölige Produkt erhielt ich nämlich einen krystallinischen Körper, der mit verdünnter H_2SO_4 wieder Aldehyd abspaltet und sich so als ein Hydrazon charakterisiert und mit m-Nitrobenzaldehyd wurde ein Körper isoliert, dessen Analyse ebenfalls tatsächlich die Bildung von Hydrazon zu bestätigen scheint. Durch Einwirkung von HNO_2 konnte leider ein den Diphenylbenzenylamidin entsprechender Körper nicht isoliert werden.

Praktischer Teil.

Darstellung des α- und β-Diphenylbenzenylhydrazidin.



Darstellung nach v. Pechmann.

Der Versuch wurde genau nach der Vorschrift durchgeführt, wobei 10 g Chlorid verarbeitet wurden. v. Pechmann lässt auf das in Ligroin gelöste Benzanilidimidchlorid nach und nach die doppelte Menge Phenylhydrazin einwirken und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Durch Auslaugen mit Wasser wird dem entstandenen Niederschlag das salzsaure Salz des α-Diphenylbenzenylhydrazidin entzogen, aus diesem Auszug die freie Base mit NH_3 gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Rückstand der ein Gemenge von β-Diphenylbenzenylhydrazidin und als Nebenprodukt entstandenes Benzanilid enthält wird mit warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen und filtriert, wobei β-Diphenylbenzenylhydrazidin in Lösung geht, während Benzanilid zurückbleibt. Aus dem Filtrat wird nun die Base mit NH_3 gefällt, und aus Alkohol Aceton umkrystallisiert.

Der Versuch zeigte, dass der als Lösungsmittel dienende überschüssige Kohlenwasserstoff sich in lästiger Weise bemerkbar machte, indem leicht ein Verschmieren

des Reaktionsproduktes eintrat. Es wurde daher das zuerst entstandene Gemenge der beiden Isomeren mit Petroläther und Äther ausgewaschen und auf Ton abgepresst. Nach diesem Verfahren erhielt ich folgende Ausbeute

Rohprodukt { 1,7 g Benzanilid
2,69 g α-Diphenylbenzenylhydrazidin
9,5 g β-Diphenylbenzenylhydrazidin.

Modifikationen des Pechmann'schen Versuches.

I. Versuch in Alkohol.

5 g Phenylhydrazin in 20 g Alkohol werden in Eis gekühlt und mit 10 g pulverisiertem Chlorid in 50 cbcm absolutem Alkohol ebenfalls in Eis gekühlt, unter kräftigem Umschütteln vermischt. Die Reaktion tritt sofort ein, wobei sich das Gemenge schmutzig rot färbt. Nach Zusatz von Essigsäure und Natriumacetat gibt man soviel Wasser zu, bis keine Fällung mehr entsteht, worauf sich nach längerem Stehen das β-Diphenylbenzenylhydrazidin als rötliche krystallinische Fällung abscheidet. Ausbeute 9,8 g.

Das Rohprodukt wurde aus Alkohol, versetzt mit Schwefelwasserstoffwasser, umkrystallisiert.

Das essigsaure Filtrat ergab mit NH_3 einen weissen krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 2,5 g. Dieses erste Krystallisationsprodukt ist wie erwähnt durch Diphenylbenzenylamidin das als Nebenprodukt entstanden ist verunreinigt und kann von diesem durch Behandeln mit 2 bis 3 %iger Essigsäure befreit werden. Diphenylbenzenylamidin bleibt ungelöst, während die Base in Lösung geht und mit Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt werden kann, worauf man sie nochmals

aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Das als Nebenprodukt entstandene Diphenylbenzenylamidin zeigt den Schmelzpunkt 144°.

Die Analyse ergab:

0,1633 g Subst.: 15,4 ccm N (741 mm 21°)

Berech. für $C_{19}H_{16}N_2$ 10,29 % Gef. 10,46 %.

Das salzsaure Salz, das isoliert wurde und den Schmelzpunkt 298° zeigte, diente ebenfalls zur Erkennung des Körpers als Diphenylbenzenylamidin.

II. Versuch in Alkohol und Eisessig.

Der Versuch bei dem aus den bereits oben angeführten Gründen das essigsaure Salz des Phenylhydrazins zur Anwendung kam, wurde analog dem obigen ausgeführt und verlief analog. Ausgehend von 5 g Chlorid ergaben sich folgende Ausbeuten:

α-Diphenylbenzenylhydrazidin cr. 0,5 g

β- „ „ „ 4,2 g.

III. Versuch mit salzsaurem Phenylhydrazin.

Der Versuch wurde unter Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin analog den obigen ausgeführt. Die Ausbeuten, die in diesem Falle für beide Basen ausserordentlich minimal waren, liessen diese Methode als gänzlich unbrauchbar erscheinen.

Untersuchungen betreffend die Konstitution von α-Diphenylbenzenylhydrazidin.

Kondensation von α-Diphenylbenzenylhydrazidin mit Benzaldehyd.

1 g α-Diphenylbenzenylhydrazidin wurde in absoluten Alkohol gelöst, so dass bei Zimmertemperatur keine Krystallisation erfolgte. Dazu wurde etwas mehr als die berechnete Menge Aldehyd gegeben und dieses Reak-

tionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Es krystallisierte ein gelbes Produkt aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde, und wasserhelle, zu Büscheln verwachsene Nadeln darstellte. Bei 155° färbt sich das Produkt gelb und schmilzt bei 159 bis 160°. Der Körper ist sehr leicht löslich in Benzol, leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure macht sich sofort der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar.

Die Analyse ergab:

I. Subst.: 0,1508 g = 14,9 ccm N (742 mm 15° C)
für $C_2,H_{21}N_3$ Berech.: 11,20 % N Gef.: 11,24 % N.

II. Subst.: 0,1700 g = 0,5168 g CO_2, 0,0860 g H_2O
für $C_{26}H_{21}N_3$ Berech.: 83,2 C Gef.: 82,91 C
5,6 % H 5,66 % H

Es liegt somit das Benzyliden-α-diphenylbenzenylhydrazidin der Form

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 \cdot N - N = CH \cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{vor.}$$

Kondensation von α-Diphenylbenzenylhydrazidin und Benzaldehyd in kaltem Benzol.

$^1/_2$ g α-Diphenylbenzenylhydrazidin wurde in kaltem Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Aldehyd bei Zimmertemperatur vereinigt. Die Lösung erwärmt sich zunächst, dann tritt Trübung ein (Wasseraustritt), worauf über Nacht Fällung gelber an der Luft sich bräunender Blättchen erfolgte. Rohprodukt 0,2 g. Dieses Produkt ergab aus Benzol lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 160/162 und wurde als Benzanilid erkannt. Die Mutterlauge wurde mit Wasserdampf behandelt und es blieb, nachdem der Kohlenwasserstoff

übergetrieben war, ein rotgelb gefärbtes teils öliges, teils krystallinisches, nicht homogenes Produkt, das mit H_2SO_4 gekocht Aldehyd abspaltet, aus den jedoch Benzylden-phenylhydrazon nicht isoliert werden konnte. — In Alkohol erfolgt auch bei Gegenwart von Essigsäure wieder glatt Kondensation zum Benzylidenhydrazon.

$^1/_2$ α-Diphenylbenzenylhydrazidin wurde in kaltem Alkohol suspendiert und dazu Essigsäure gegeben, wobei Lösung eintritt. Diese Lösung wurde in der Kälte mit geringem Überschuss von Aldehyd versetzt. Es schieden sich nach einiger Zeit kleine weisse Krystallbüschel ab, die aus Benzol als diamantglänzende Säulen auskrystallisierten. Sie zeigten den Schmelzpunkt 159/60 und erwiesen sich mit obigem Kondensationsprodukt identisch.

Kondensation von α-Diphenylbenzenylhydrazidin und m-Nitrobenzaldehyd.

1 g α-Diphenylbenzenylhydrazidin wurde in Alkohol gelöst und mit überschüssigem m-Nitrobenzaldehyd ebenfalls in Alkohol gelöst vereinigt. Das Gemisch wurde aufgekocht, worauf sich nach kurzer Zeit gelbe Krystalle abschieden. Die in siedendem absoluten Alkohol schwer löslich sind und aus diesem umkrystallisiert als gelbe Nadeln abgeschieden wurden. Schmelzpunkt 173°.

Die Analyse ergab die der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 \cdot N{-}N = CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{array}$$

entsprechenden Zahlen.

Subst.: 0,1451 g = 16,9 ccm N [14° 7,54 mm]

für $C_{26}H_{20}O_2N_4$ Berech.: 13,33 % N Gef.: 13,35 % N.

Einwirkung von HNO_2 auf α-Diphenylbenzenylhydrazidin.

I. Versuch.

$^1/_2$ g α-Diphenylbenzenylhydrazidin wurde in Essigsäure gelöst und mit Na No_2 versetzt, das Gemisch, das Zimmertemperatur hatte, trübte sich und es begann bald eine ziemlich starke Gasentwicklung, wobei sich ein öliges, gelbes Produkt abschied, das aus Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Nadeln bildet. Schmelzpunkt 143°.

Sowohl aus diesem Filtrat wie aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von NH_3 bezw. H_2O derselbe Körper ab, der sich seinem Verhalten, seiner Zusammensetzung nach als Diphenylbenzenylamidin erwies.

Die Analyse ergab:

Subst.: 0,2144 = 19.7 ccm N (15° 732 mm)

für $C_{19}H_{16}N_2$ Berech.: 10,29 % N Gef. 10,27 % N.

II. Versuch.

α-Diphenylbenzenylhydrazidin wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge Na No_2 versetzt. Das Gemisch stand in der Kälte 3 Tage, worauf sich ein krystallinischer Körper abschied, der sich wiederum identisch erwies mit Diphenylbenzenylamidin,

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

Einwirkung von Phosgen auf α-Diphenylbenzenylhydrazidin.

1,4 g α-Diphenylbenzenylhydrazidin wurden in H_2O freiem Benzol gelöst und hiezu 5 g 10 % Phosgenbenzollösung gegeben (Ausschluss von H_2O!). Die Reaktion trat sofort unter starker Erwärmung ein, wobei sich ein weisser Niederschlag abschied. Dieser Niederschlag wurde nun mit schwach salzsaurem H_2O behandelt und

ging hierbei zum Teil in Lösung. Der zurückgebliebene grössere Teil des Niederschlages wurde auf dem Tonteller getrocknet und je eine Probe mit warmen Eisessig und Alkohol umkrystallisiert. Diese Körper waren Cl frei. Sie zeigten den Schmelzpunkt 301/302°:

Die Analyse ergab:

I. Subst.: 0,1452 g = 0,4078 CO_2 = 0,0625 H_2O

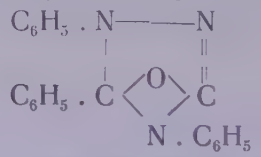
für $C_{20}H_{15}ON_3$ Berech.: 76,67 % C Gef.: 76,60 % C

4,79 % 4,82 % H

II. Subst.: 0,1134 g = 13,8 ccm N (17° 728 mm)

Gef.: 13,45 % N Berech.: 13,42 % N

Der Körper, der wie bereits dargetan, als ein 1 . 4 . 5-Triphenyl-endoxytriazol



zu betrachten ist, stellt ein weisses Krystallpulver dar, das sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge wasserheller Prismen erkennen lässt.

In Äther war der Körper wenig löslich, fast unlöslich in kochendem Benzol, löslich in heissem Alkohol, und sehr leicht löslich in heissem Eisessig. Der Körper zeigt schwache Basizität und bildet mit alkoholischer Salzsäure behandelt ein weisses krystallinisches Salz. Ein Platindoppelsalz konnte nicht dargestellt werden.

Von dem Körper wurde je eine Probe mit Phenylhydrazin und mit Anilin ca. 1 Stunde in Schwefelsäurebad erhitzt, wobei er in Lösung ging und sich nach dem Erkalten wieder unverändert abschied. Ebenso wurde das salzsaure Salz mit Phenylhydrazin behandelt, wobei sich das salzsaure Salz des letzteren bildete und beim Erkalten das unveränderte 1 . 4 . 5-Triphenyl-endoxytriazol ausfiel.

Einwirkung von Phenylsenföl auf α-Diphenylbenzenylhydrazidin.

1 g des Hydrazidins wurde in überschüssigem Alkohol (ca. 40 ccm) gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt. Beim Erkalten scheidet sich ein gelb gefärbter, krystallinischer Körper ab. Aus der Mutterlauge scheidet sich Thiocarbanilid ab mit dem auch obiger Niederschlag zum Teil verunreinigt ist. Durch Auslaugen mit warmen Aceton gelingt die Reinigung hiervon. Löslichkeit: sehr schwer in Alkohol, schwer in Chloroform und Pyridin, kaum in Aceton. Schmelzpunkt 308°.

Entschwefelung des Thioharnstoffes.

I. In Benzol.

Der Körper wurde in Benzol vollständig gelöst und unter Rückfluss mit Quecksilberoxyd erhitzt (Wasserbad). Entschwefelung tritt nach ca. $^3/_4$ Stunden ein und scheint bei 0,2 g Subst. nach 2 bis 3 Stunden vollendet zu sein. Aus dem Filtrat fällt nach Einengen ein flockiger Niederschlag aus, der tatsächlich S frei ist. Leicht löslich in Alkohl ist jedoch auch hieraus nicht krystallinisch zu erhalten.

II. In Chloroform.

Nach 4 stündigem Erhitzen war noch keine Entschwefelung zu konstatieren.

Versuche mit β-Diphenylbenzenylhydrazidin.

Oxydation von β-Diphenylbenzenylhydrazidin mit Quecksilberoxyd.

Das Hydrazidin wurde in absolutem Alkohol in der Kälte aufgeschwemmt und dazu ebenfalls kalt und unter

lebhaftem Umschütteln solange Quecksilberoxyd zugegeben, bis keine Reduktion des letzteren mehr erfolgte. Das abgeschiedene Quecksilber wurde abfiltriert. Aus dem rot-gelb gefärbten Filtrat, scheiden sich rot-braune ausgefranzte Nadeln ab, Schmelzpunkt 101/102. Aus Alkohol wurde der Körper umkrystallisiert.

Analyse:

Subst.: 0,11749 g = 0,0563 H_2O = 0,3453 CO_2.

Gef.: 5,365 % H Berech.: 5,26 %

„ 80,22 % C „ 80 %.

Weit bessere Resultate lieferten folgende Methode. β-Diphenylbenzenylhydrazidin wurde in kochendem Alkohol gelöst und solange mit Quecksilberoxyd versetzt, bis keine Reduktion des letzteren mehr eintrat. Beim Erkalten scheidet sich der Azokörper gut krystallisiert ab.

Das Benzol-azophenylanilin-methan

$$C_6H_5 \cdot C(=N \cdot C_6H_5) - N = N \cdot C_6H_5$$

ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol, fast mischbar mit Benzol, löslich in Gasolin und wird auch von Petroläther in erheblichen Mengen aufgenommen.

Einwirkung von HCl auf Benzolazophenylmethan.

Benzolazophenylmethan wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Salzsäure im Überschuss versetzt. Nach mehrtägigen Stehen, hatte sich ein dunkelbraun gefärbtes öliges Produkt abgeschieden, das sich jedoch in reiner Form nicht fassen liess.

Einwirkung von Benzaldehyd auf β-Diphenylbenzenylhydrazidin.

I. 3 g β-Diphenylbenzenylhydrazidin wurden mit überschüssigem $C_6H_5C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ in Alkohol unter Rückfluss eine halbe Stunde erhitzt. Beim Erkalten bleibt eine feste Masse zurück, die aus Alkohol-Äther umkrystallisiert wurde und sich als gelbe Nadeln abschied. Der Körper war mit Benzol und Äther nahezu mischbar, in warmen Alkohol leicht, in Wasser und Säure unlöslich, leicht löslich in Eisessig. Schmelzpunkt 118/120. Mit H_2SO_4 erhitzt war nach einiger Zeit die Abspaltung von Aldehyd zu bemerken. Der Körper zeigt noch geringe Basizität und ergab in Äther mit alkoholischer HCl eine ölige Abscheidung.

N Bestimmung ergab:

0,1882 g Subst. = 18,8 ccm N (18° 738 mm).

Berech.: 11,20 % für $C_{26}H_{21}N_3$

Gef.: 11,15 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode:

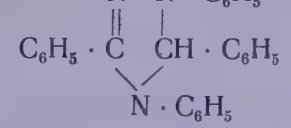
I. 0,1756 g Sbst. in 18,85 g Benzol = 0,145° Depression

II. 0,1134 „ „ „ „ „ „ = 0,080° „

Ber.: 17 = 375 Gef.: I. 330 II. 369.

Gef.: 329,7 (resp. 369).

Wie eingangs erörtert, ist das Kondensationsprodukt



als Tetraphenyl-dihydrotriazol anzusprechen.

II. 1 g β-Diphenylbenzenylhydrazidin wurden in Alkohol gelöst, so dass bei Zimmertemperatur keine Krystallisation erfolgte und die Lösung mit überschüssigem

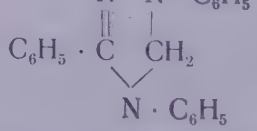
Benzaldehyd versetzt. Das Reaktionsgemisch stand über Nacht. Auf Zusatz von Wasser schied sich das Ausgangsmaterial zum grössten Teil wieder unverändert ab. Die Base reagiert also bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzaldehyd nicht.

Einwirkung von Formaldehyd auf β-Diphenylbenzenylhxdrazidin.

3 g Diphenylbenzenylhydrazidin wurden im Alkohol gelöst und mit überschüssigem Formaldehyd versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss und Queck-silberdruck erhitzt, wobei nach ca. $^3/_4$ Stunden Erstarrung zu einer breiartigen Krystallmasse eintrat. Das Roh-produkt betrug 3 g und wurde aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Formaldehyd umkrystallisiert. Gelbe Nadeln mit Stich ins Grüne, Schmelzpunkt 117°/118°.

Der Körper ist in Benzol und Äther leicht löslich, zeigt geringe Basizität; gegen verdünnte Mineralsäure erweist er sich beständig, doch findet in 30—40 %iger Schwefelsäure beim Kochen Spaltung in die Komponenten statt. In Alkohol zeigt er prachtvolle gelbgrüne, in Äther und Benzol blaue Flureszens.

Die analytischen Daten stimmen mit der Formel



0,1842 g Subst. = 23 ccm N (17° 738 mm)

$C_{20}H_{17}N_3$. Ber.: 14,04 % N Gef.: 14,00 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung (Gefriermethode) in (17,56 g Benzol) ergab für 0,2098 g Subst. 0,193° Depression.

Berech.: Molekulargew. für $C_{20}H_{17}N_3$ 299

Gef.: „ 303.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Diphenylbenzenylhydrazidin.

Der Versuch wurde analog dem obigen ausgeführt. Es trat auch hier sehr bald intensive Fluoreszenz des Reaktionsgemisches auf. Beim Erkalten schied sich eine gelbe ölige Masse aus, die jedoch nicht in krystallinischer Form isoliert werden konnte.

Einwirkung von Oenanthol auf β-Diphenylbenzenylhydrazidin.

I. Der Versuch wurde in alkohollischer Lösung und unter Erhitzung mit Rückfluss ausgeführt. Dabei schied sich nach Erkalten das β-Diphenylbenzenylhydrazidin unverändert ab. (Nachweis durch Oxydation.)

II. Der Versuch wurde ohne Lösungsmittel unter Erhitzen auf dem Wasserbade ausgeführt. Auch in diesem Falle tritt keine Reaktion ein.

III. Der Versuch wurde ebenfalls ohne Solvens im Schwefelsäurebad (unter langsamen Erhitzen) ausgeführt. Bei 130° schmilzt das das Reaktionsgemisch zusammen, bei 140° findet deutlich sichtbar Wasseraustritt statt, wobei eine intensive Gasentwicklung auftritt. Das erstarrte, jetzt rotschwarz gefärbte Produkt lässt sich aus Benzol teilweise in krystallinischer Form (Farbe gelb) fassen. Ein völlig reines Produkt konnte nicht erhalten werden.

Einwirkung von Phosgen auf β-Diphenylbenzenylhydrazidin.

1 g β-Diphenylbenzenylhydrazidin wurde mit etwas mehr als der mol. Menge $C\langle{}^{Cl}_{Cl}\,O$ versetzt und cr. $^1/_2$ Stund am Rückfluss unter Quecksilberdruck erhitzt. Der sich nach dem Erkalten abscheidende Niederschlag wurde mit H_2O ausgelaugt (in ihm befindet sich salzsaures

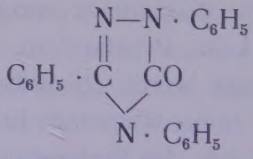
Diphenylbenzenylhydriazydin) durch NH_3 wurde die Base zurückgewonnen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, weisse seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 223/24. Der Körper ist Cl-frei und zeigt weder basische noch saure Eigenschaften.

Löslichkeit: schwer löslich in heissem Alkohol und Äther, löslich in Eisessig, ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform.

Die Analyse ergab: 0,3774 g Subst. = 46,1 ccm N (736 mm 217).

Berech.: für $C_{20}H_{15}ON_3$	13,41 % N
Gef.:	13,46 % N.

Dem neuen ringförmigen Harnstoff ist die Formel eines Triphenyltriazolons



zu erteilen.

Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Benzylhydrazin.

4,3 g salzsaures Benzylhydrazin wurden in Wasser gelöst und mit 1,8 g K_2CO_3 ebenfalls in wenig Wasser gelöst, versetzt. Die Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol versetzt und unter Eiskühlung 4 g in absolutem Alkohol gelöstes Benzanilidimidchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemenge stand ca. eine Stunde in Eis. Nun wurde mit Essigsäure angesäuert und Wasser zugegeben, bis keine weitere Fällung mehr eintrat. Der Niederschlag, der wesentlich aus Benzanilid bestand, wurde abgesaugt und das Filtrat mit Ammoniak behandelt, wobei sich ein öliges Produkt abschied. Dieses Produkt, das basische Eigenschaften zeigt, konnte weder durch Umkrystallisieren noch durch Überführen in das salzsaure Salz in reinem Zustande erhalten werden.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das aus Benzylhydrazin und Benzanilidimidchlorid gewonnene Öl.

Eine Probe des Öles wurde vorsichtig getrocknet und in Benzol gelöst. Diese Lösung wurde mit Benzaldehyd versetzt. Nach einiger Zeit trat unter Trübung deutlich Wasseraustritt ein, und es bildete sich ein krystallinisches Produkt, das abgesaugt wurde und, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 140/41° darstellte. Wurde dieses Produkt mit verdünnter H_2SO_4 erhitzt, so spaltete es Benzaldehyd ab, was auf einem Körper von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \diagup\!\!\diagup N \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{-}NH_2 \end{array}$$

schliessen lässt.

Einwirkung von m-Nitrobenzaldehyd auf das aus Benzylhydrazin und Benzanilidimidchlorid gewonnene Öl.

Eine weitere Probe dieses Öles wurde in Alkohol gelöst und kurze Zeit mit m-Nitrobenzaldehyd erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinisches Produkt ab, das aus Alkohol umkrystallisiert ein gelb gefärbtes, derbes Krystallpulver darstellte und den Schmelzpunkt 145° zeigte.

Einer Stickstoffbestimmung zufolge dürfte in der Substanz die erwartete Nitrobenzyliden-Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N{-}N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{array} \\ \qquad\qquad \cdot \\ \qquad\qquad CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$$

vorliegen.

0,2312 g Subst. = 26,5 ccm N (740 mm 19°).
Gef.: 13,04 % N Berech.: 12,90 % N für $C_{27}H_{22}N_4O_2$.

Lebenslauf.

Ich bin als Sohn des Kaufmanns Carl Ruppenthal und seiner Gattin Lina Ruppenthal geb. Chormann am 16. Januar 1885 in Ludwigshafen a/Rh. geboren. Ich bin bayrischer Staatsangehöriger, bekenne mich zur protest. Confession und bin auf den Namen Richard getauft. Ich besuchte das humanistische Gymnasium in Ludwigshafen a/Rh., woselbst ich im Jahre 1905 das Abiturientenexamen bestand. Ich studierte zunächst an der technischen Hochschule zu Stuttgart. Im Sommersemester 1907 bezog ich die Universität Erlangen, wo ich das Verbandsexamen bestand und alsdann unter Leitung des Herrn Prof. M. Busch vorliegende Arbeit ausführte, auf Grund ihrer ich am 28. Juli zur mündl. Prüfung zugelassen wurde, die ich magna cum laude bestand.